

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月17日

出願番号
Application Number: 特願2003-072687

[ST. 10/C]: [JP2003-072687]

出願人
Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

REC'D 29 APR 2004

WIPO

PCT

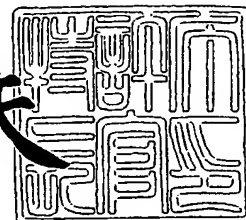
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 R7666

【提出日】 平成15年 3月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C30B 29/38

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

 【氏名】 佐々木 孝友

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

 【氏名】 森 勇介

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

 【氏名】 吉村 政志

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田丘2-1 大阪大学工学研究科内

 【氏名】 川村 史朗

【特許出願人】

 【識別番号】 801000061

 【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構

【代理人】

 【識別番号】 110000040

 【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

 【代表者】 池内 寛幸

 【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 139757

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205128

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族元素窒化物単結晶の製造方法およびそれに用いる装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つの金属元素と、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択された少なくとも一つのIII族元素とを入れた坩堝を加熱して前記金属元素のフラックスを形成し、前記坩堝に窒素含有ガスを導入して、前記フラックス中でIII族元素と窒素とを反応させてIII族元素窒化物の単結晶を成長させるIII族元素窒化物単結晶の製造方法であって、前記単結晶の成長を、前記坩堝を揺動させて前記フラックスを攪拌した状態で行う製造方法。

【請求項2】 前記揺動に代えて、もしくはこれに加えて前記坩堝を回転させる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 坩堝の中に基板を配置し、この基板表面に、予め、III族元素窒化物の薄膜を形成し、この薄膜上でIII族元素窒化物の単結晶を成長させる請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 III族元素を含有する前記フラックスが、薄膜状となって、連続的に若しくは間欠的に、前記基板上の前記薄膜表面を流れる状態で前記単結晶を成長させる請求項3記載の方法。

【請求項5】 前記単結晶の成長開始前、前記坩堝を一定の方向に傾けることにより、III族元素を含有する前記フラックスを前記坩堝底の傾けた側に溜めこみ、前記フラックスが前記基板の前記薄膜表面に接触しない状態にする請求項3または4記載の方法。

【請求項6】 前記単結晶の成長の終了後、前記坩堝を一定の方向に傾けることにより、III族元素を含有する前記フラックスを前記基板の前記薄膜上から除去し前記坩堝底の傾けた側に溜めた状態にする請求項3から5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 前記単結晶の成長の途中、III族元素を前記フラックス中に供給する請求項1から6のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】 III族元素が、ガリウム (Ga) であり、III族元素窒化物単結晶が、窒化ガリウム (Ga) 単結晶である請求項 1 から 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】 アルカリ金属が、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) およびフランシウム (Fr) からなる群から選択された少なくとも一つであり、アルカリ土類金属が、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) およびラジウム (Ra) からなる群から選択された少なくとも一つである請求項 1 から 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】 前記金属フラックスが、ナトリウムフラックスである請求項 1 から 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 11】 前記金属フラックスが、ナトリウムとカルシウムの混合フラックスである請求項 1 から 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】 ナトリウム (Na) とカルシウム (Ca) の合計に対するカルシウム (Ca) の比率が、0.1～99mol%の範囲である請求項 10 記載の製造方法。

【請求項 13】 前記混合フラックスが、ナトリウム (Na) とリチウム (Li) との混合フラックスである請求項 1 から 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 14】 ナトリウム (Na) とリチウム (Li) の合計に対するリチウム (Li) の比率が、0.1～99mol%の範囲である請求項 13 記載の製造方法。

【請求項 15】 前記反応条件が、温度 100～1200℃ 圧力 100Pa～20MPa である請求項 1 から 14 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 16】 窒素 (N) 含有ガスが、窒素 (N₂) ガスおよびアンモニア (NH₃) ガスの少なくとも一方である請求項 1 から 15 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 17】 窒素 (N) 含有ガスが、アンモニア (NH₃) ガス若しくは、これと窒素 (N) ガスとの混合ガスである請求項 1 から 15 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 18】 前記基板上の前記薄膜が、III族元素窒化物の単結晶若しくは非晶質である請求項 1 から 17 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 19】 前記基板上の前記薄膜の最大直径が、2 cm 以上である請求項 3 から 18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 20】 前記基板上の前記薄膜の最大直径が、3 cm 以上である請求項 3 から 18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 21】 前記基板上の前記薄膜の最大直径が、5 cm 以上である請求項 1 から 18 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 22】 前記フラックス中に、ドーピングしたい不純物を存在させる請求項 1 から 21 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 23】 前記不純物が、珪素 (Si)、アルミナ (Al_2O_3)、インジウム (In)、アルミニウム (Al)、窒化インジウム (InN)、窒化珪素 (Si_3N_4)、酸化珪素 (SiO_2)、酸化インジウム (In_2O_3)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化マグネシウム (MgO) およびゲルマニウム (Ge) からなる群から選択される少なくとも一つである請求項 22 記載の製造方法。

【請求項 24】 透明単結晶を成長させる請求項 1 から 23 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 25】 請求項 1 から 23 のいずれかに記載の製造方法により得られたIII族元素窒化物透明単結晶。

【請求項 26】 請求項 1 記載のIII族元素窒化物単結晶の製造方法に使用する装置であって、坩堝中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つの金属元素を加熱してフラックスにするための前記坩堝を加熱する手段と、前記坩堝中に窒素含有ガスを導入して前記フラックス中のIII族元素と窒素とを反応させるための窒素含有ガス導入手段と、前記坩堝を一定の方向に傾けた後、前記方向とは逆の方向に傾けるといふ坩堝を一定方向に揺り動かす坩堝揺動手段を有する装置。

【請求項 27】 請求項 1 から 24 のいずれかに記載のIII族元素窒化物の製造方法に使用される坩堝であって、その形状が円筒状であって、その内壁から、二つの突起が、円中心点に向かって突出しており、前記二つの突起の間に、基板

が配置される増埒。

【請求項 28】 請求項 1 から 24 のいずれかに記載の III 族元素窒化物の製造方法に使用される増埒であって、 AlN 、 SiC 若しくは炭素系材料からなる群から選択される少なくとも一つの素材で形成もしくは被覆されている増埒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、III 族元素窒化物の単結晶の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

III 族元素窒化物の半導体は、例えば、ヘテロ接合高速電子デバイスや光電子デバイス（半導体レーザ、発光ダイオード、センサ等）の分野に使用されており、特に、窒化ガリウム（ GaN ）が注目されている。従来では、窒化ガリウムの単結晶を得るために、ガリウムと窒素ガスとを直接反応させることが行われていた（非特許文献 1 参照）。しかし、この場合、 $1300\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、 $8000\sim 17000\text{ atm}$ （ $0.81\sim 1.72\text{ MPa}$ ）という超高温高圧を必要とする。この問題を解決するために、ナトリウム（ Na ）フラックス中で窒化ガリウム単結晶を育成する技術（以下、「 Na フラックス法」ともいう）が開発された（例えば、特許文献 1 参照）。この方法によれば、加熱温度が $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ と大幅に下がり、また圧力も、約 50 atm （約 5 MPa ）程度まで下げることができる。しかし、この方法では、得られる単結晶が黒化し、品質に問題がある。また、従来の技術では、透明で転移密度が少なく均一厚み（結晶表面がほぼ水平）で高品位であり、かつバルク状の大きな窒化ガリウムの単結晶を製造することはできず、収率も悪かった。すなわち、従来の技術では、成長速度が著しく遅く、これまで報告された窒化ガリウム単結晶の最大のものでも、最大径が 1 cm 程度であり、これでは、窒化ガリウムの実用化にはつながらない。例えば、窒化リチウム（ Li_3N ）とガリウムとを反応させて窒化ガリウム単結晶を成長させる方法が報告されているが（非特許文献 2）、得られた結晶の大きさは $1\sim 4\text{ mm}$ 程度である。これらの問題は、窒化ガリウムに限らず、他の III 族元素窒化物

の半導体においても同様である。

【0003】

【非特許文献1】

J. Phys. Chem. Solids, 1995、56、639

【非特許文献2】

Journal of Crystal Growth 247 (2003)
275-278

【特許文献1】

米国特許公報5868837号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、透明で転移密度が少なく均一厚みで高品位であり、かつバルク状の大きなIII族元素窒化物の単結晶を収率良く製造可能な製造方法の提供を、その目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明のIII族元素窒化物単結晶の製造方法は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つの金属元素と、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択された少なくとも一つのIII族元素とを入れた坩堝を加熱して前記金属元素のフラックスを形成し、前記坩堝に窒素含有ガスを導入して、前記フラックス中でIII族元素と窒素とを反応させてIII族元素窒化物の単結晶を成長させるIII族元素窒化物単結晶の製造方法であって、前記単結晶の成長を、前記坩堝を揺動させて前記フラックスを攪拌した状態で行う製造方法である。

【0006】

このように、前記フラックス中におけるガリウムと窒素の反応を、前記坩堝を揺動して前記フラックスを攪拌した状態で行えば、前記フラックス中のガリウムと窒素が均一に分布し、しかも結晶の成長面に常に新鮮な原料を供給できるため

、透明で転移密度が少なく均一厚みで高品位で大きなバルク状の透明III族元素窒化物単結晶を、早く製造できる。なお、本発明の方法において、前記揺動に代えて若しくはこれに加えて前記坩堝を回転させてもよい。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、例を挙げてさらに詳しく説明する。

【0008】

本発明において、坩堝の揺動は、特に制限されず、例えば前記坩堝を一定の方向に傾けた後、前記方向とは逆の方向に傾けるといふ坩堝を一定方向に揺り動かす揺動がある。また、前記揺動は、規則正しい揺動でもよいし、間欠的で不規則な揺動であってもよい。また、揺動に回転運動を併用しても良い。揺動における坩堝の傾きも特に制限されない。規則的な場合の揺動の周期は、例えば、1秒～10時間であり、好ましくは30秒～1時間であり、より好ましくは1分～20分である。揺動における坩堝の最大傾きは、坩堝の高さ方向の中心線に対し、例えば、5～70度、好ましくは10～50度、より好ましくは15～45度である。また、後述のように、前記基板が坩堝の底に配置されている場合、前記基板上のIII族元素窒化物薄膜が、常に、前記フラックスで覆われている状態の揺動でもよいし、前記坩堝が傾いたときに前記薄膜上から前記フラックスが無くなっている状態でもよい。

【0009】

本発明の製造方法において、前記坩堝の中に基板を配置し、この基板表面に、予め、III族元素窒化物の薄膜を形成し、この薄膜上でIII族元素窒化物の単結晶を成長させることが好ましい。

【0010】

前記基板上の薄膜のIII族元素窒化物は、単結晶であってもよいし、非晶質（アモルファス）であってもよい。前記基板の材質としては、例えば、非晶質窒化ガリウム（GaN）、非晶質窒化アルミニウム（AlN）、サファイア、シリコン（Si）、ガリウム・砒素（GaAs）、窒化ガリウム（Ga₂N）、窒化アルミニウム（AlN）、炭化ケイ素（SiC）、窒化ホウ素（BN）、酸化リチウムガリ

ウム (LiGaO_2)、ホウ素化ジルコニウム (ZrB_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、各種ガラス、各種金属、リン化ホウ素 (BP)、 MoS_2 、 LaAlO_3 、 NbN 、 MnFe_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 ZrN 、 TiN 、リン化ガリウム (GaP)、 MgAl_2O_4 、 NdGaO_3 、 LiAlO_2 、 ScAlMgO_4 、 $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$ 等がある。前記薄膜の厚みは、特に制限されず、例えば、 $0.0005 \sim 100000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.001 \sim 50000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.01 \sim 5000 \mu\text{m}$ の範囲である。III族元素窒化物薄膜は、例えば、有機金属気相成長法 (MOCVD法)、ハライド気相成長法 (HVPE)、分子線エピタキシー法 (MBE法)等によって、基板上に形成できる。また、基板上に窒化ガリウム等のIII族元素窒化物薄膜を形成したものは、市販されているので、それを使用してもよい。前記薄膜の最大径は、例えば、 2 cm 以上であり、好ましくは 3 cm 以上であり、より好ましくは 5 cm 以上であり、大きいほどよく、その上限は、限定されない。また、バルク状化合物半導体の規格が2インチであるから、この観点から、前記最大径の大きさは 5 cm であることが好ましく、この場合、前記最大径の範囲は、例えば、 $2 \sim 5 \text{ cm}$ であり、好ましくは $3 \sim 5 \text{ cm}$ であり、より好ましくは 5 cm である。なお、前記最大径とは、前記薄膜表面の外周のある点と、その他の点を結ぶ線であって、最も長い線の長さをいう。

【0011】

この製造方法において、前記フラックスによって、窒素濃度が上昇するまでに、予め準備した基板上的III族元素窒化物の薄膜が溶解してしまうおそれがある。これを防止するために、少なくとも反応初期において、窒化物を前記フラックス中に存在させておくことが好ましい。前記窒化物は、例えば、 Ca_3N_2 、 Li_3N 、 NaN_3 、 BN 、 Si_3N_4 、 InN 等があり、これらは単独で使用してもよく、2種類以上で併用してもよい。また、前記窒化物のフラックスにおける割合は、例えば、 $0.0001 \text{ mole}\% \sim 99 \text{ mole}\%$ 、であり、好ましくは、 $0.001 \text{ mole}\% \sim 50 \text{ mole}\%$ であり、より好ましくは $0.005 \text{ mole}\% \sim 5 \text{ mole}\%$ である。

【0012】

本発明の製造方法において、前記坩堝を揺動することにより、III族元素を含

有する前記フラックスが、薄膜状となって、連続的に若しくは間欠的に、前記基板上的前記薄膜表面を流れる状態で前記単結晶を成長させることが好ましい。前記フラックスが薄膜状になることにより、フラックス中に窒素含有ガスが溶解しやすくなり、結晶成長面へ窒素を大量にかつ連続して供給可能になる。また、揺動運動を、一定方向に規則的に行うことにより、前記薄膜上での前記フラックスの流れが規則的になって、結晶成長表面のステップフローが安定して、さらに厚みが均一となり、高品位の単結晶が得られる。

【0013】

本発明の製造方法において、前記単結晶の成長開始前、前記坩堝を一定の方向に傾けることにより、III族元素を含有する前記フラックスを前記坩堝底の傾けた側に溜めことで、前記フラックスが前記基板の前記薄膜表面に接触しない状態にすることが好ましい。このようにすれば、前記フラックスの温度が十分に高くなったことを確認した後、坩堝を揺動させて基板の前記薄膜上に前記フラックスを供給することができ、その結果、目的としない化合物等の形成が抑制され、さらに高品位の単結晶が得られる。

【0014】

本発明の製造方法において、前記単結晶の成長の終了後、前記坩堝を一定の方向に傾けることにより、III族元素を含有する前記フラックスを前記基板の前記薄膜上から除去し前記坩堝底の傾けた側に溜めた状態にすることが好ましい。このようにすれば、結晶成長終了後において坩堝内温度が降下した場合、前記フラックスが得られた単結晶に接触することがなく、その結果、得られた単結晶上に低品位の結晶が成長することが防止できる。

【0015】

本発明の製造方法において、前記単結晶の成長の途中、III族元素やドーピング物質を前記フラックス中に供給することが好ましい。このようにすれば、結晶成長を長期間に渡って継続できる。III族元素の補給方法は、特に制限されないが、例えば、以下の方法がある。すなわち、坩堝を2重にしてその外側を幾つかの小部屋に分割しそれぞれの小部屋には開閉式の扉を付けておく。この扉は、外から開閉できるようにしておく。そして、その小部屋に供給する原料を予め入れ

ておき、揺動中に高くなった方の小部屋の扉を開けると重力によって小部屋の中の原料が内側の坩堝に流れ落ち、混合される。さらに、外側の小部屋を空にしておくと、最初に育成に使用していた原料を取り除き、反対側の小部屋に予め入れていた、最初とは異なる原料を内側の坩堝に入れることで、III族元素の比率やドーピング不純物を変えたIII族窒化物半導体結晶が順次育成できる。揺動の方向を変えていく（例えば、揺動と回転とを併用する）ことで、使える外側の小部屋の数が増え、様々な組成や不純物を入れた原料を幾つも準備することができる。

【0016】

本発明において、III族元素は、ガリウム（Ga）、アルミニウム（Al）、インジウム（In）であるが、このなかで、ガリウムが好ましい。また、III族元素窒化物単結晶は、窒化ガリウム（GaN）単結晶であることが好ましい。以下に示す条件は、特に窒化ガリウムの単結晶を製造するのに好ましいが、他のII族元素窒化物単結晶の製造にも同様に適用できる。

【0017】

本発明の製造方法において、アルカリ金属は、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カリウム（K）、ルビジウム（Rb）、セシウム（Cs）およびフランシウム（Fr）であり、アルカリ土類金属は、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）およびラジウム（Ra）である。これらは、単独で使用しても良いし、二種類以上で併用してもよい。このなかで、好ましいのは、Li、Na、Ca、K、Rb、Csであり、より好ましいのはLi、NaおよびCaであり、さらに好ましいのは、NaとCaの混合フラックスおよびNaとLiの混合フラックスである。これらの場合、ナトリウム（Na）とカルシウム（Ca）もしくはリチウム（Li）との合計に対するカルシウム（Ca）若しくはリチウム（Li）の比率（mol%）は、例えば、0.1～99mol%の範囲であり、好ましくは、0.1～50mol%の範囲であり、より好ましくは2.5～30mol%の範囲である。また、ガリウム（Ga）とナトリウム（Na）との合計に対するナトリウム（Na）の比率（mol%）は、例えば、0.1～99.9mol%の範囲であり、好ましくは、30～99mol%の範囲

であり、より好ましくは60～95mol%の範囲である。ガリウム：ナトリウム：リチウム若しくはカルシウムのmol比は、3.7：9.75：0.25が、特に好ましい

【0018】

本発明の製造方法において、前記溶融の条件は、例えば、温度100～1500℃、圧力100Pa～20MPaであり、好ましくは、温度300～1200℃、圧力0.01MPa～10MPaであり、より好ましくは、温度500～1100℃、圧力0.1MPa～6MPaである。

【0019】

本発明の製造方法において、前記窒素(N)含有ガスは、例えば、窒素(N₂)ガス、アンモニア(NH₃)ガス等であり、これらは混合してもよく、混合比率は制限されない。特に、アンモニアガスを使用すると、反応圧力を低減できるので、好ましい。

【0020】

本発明の製造方法において、前記フラックス中に、不純物を存在させることも可能である。このようにすれば、不純物含有の窒化ガリウム単結晶を製造できる。前記前記不純物は、例えば、珪素(Si)、アルミナ(Al₂O₃)、インジウム(In)、アルミニウム(Al)、窒化インジウム(InN)、窒化珪素(Si₃N₄)、酸化珪素(SiO₂)、酸化インジウム(In₂O₃)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化マグネシウム(MgO)、ゲルマニウム(Ge)等がある。

【0021】

つぎに、本発明の装置は、前記本発明のIII族元素窒化物単結晶の製造方法に使用する装置であって、坩堝中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つの金属元素を加熱してフラックスにするための前記坩堝を加熱する手段と、前記坩堝中に窒素含有ガスを導入して前記フラックス中のIII族元素と窒素とを反応させるための窒素含有ガス導入手段と、前記坩堝を一定の方向に傾けた後、前記方向とは逆の方向に傾けるといふ坩堝を一定方向に揺り動かす坩堝揺動手段を有する装置である。また、前記揺動手段に加え、もしくはこれに代えて、前記坩堝を回転する回転手段を有することが好ましい。

【0022】

本発明の装置の一例を、図1の断面図に示す。図示のように、この装置は、耐圧耐熱容器1の内部に、加熱容器2が配置され、この加熱容器2には、窒素含有ガス7の導入パイプ4が連結しており、かつ、揺動装置5から伸びるシャフト6も連結している。前記揺動装置5は、モータおよびその回転を制御する機構等から構成されている。この装置を用いた本発明の製造方法の例について、GaN単結晶の製造をあげて以下に説明する。

【0023】

まず、表面上にGaN薄膜が形成された基板8を坩堝3の底に配置し、さらに、この坩堝3の中に、フラックスの原料となるナトリウム、カルシウム、リチウム等の金属元素と、ガリウムを入れる。この坩堝3を加熱容器2の中に入れる。そして、揺動装置5およびシャフト6により、前記加熱容器2全体を傾けることにより、基板8の薄膜上に対しガリウムやフラックス原料等が接触しない状態にして、加熱を開始する。そして、十分に温度が上がって、フラックスの状態が良好になったら、揺動装置5により加熱容器2全体を揺動して坩堝を揺動する。この揺動によるフラックスの流れの例を図2に示す。なお、同図において、図1と同一部分には同一符号を付している。同図上に示すように、左に傾いた状態の坩堝3ないでは、フラックス9は、坩堝3底の左側に溜まっており、基板8表面と接触していない。そして、矢印で示すように、坩堝3を、真っ直ぐに立てた状態にすると、フラックス9が基板8表面を薄膜状で覆う。さらに、坩堝3を右に傾けると、フラックス9が流れて坩堝3底の右側に溜まり、フラックス9と基板8表面と接触しない状態となる。そして、この動作を、坩堝3を右から左に傾けるように行くと、前述とは逆の方向にフラックス9が流れる。そして、この揺動状態で、パイプ4から窒素含有ガス7を加熱容器2内および坩堝3内に導入すれば、フラックス9中において、ガリウムと窒素が反応して窒化ガリウムの単結晶が、基板8の窒化ガリウム薄膜表面上に形成される。なお、窒素含有ガスの導入は、結晶成長開始前から行ってもよいし、前述のように、揺動開始後に行ってもよい。そして、結晶成長が終了したら、坩堝3を傾けた状態にして、基板8上に新たに得られた窒化ガリウム単結晶とフラックス9とが接触しないようにする。そ

して、加熱容器 2 内の温度が下がったら、基板 8 ごと、窒化ガリウム単結晶を回収する。なお、この例では、基板を坩堝底の中心部においたが、本発明はこれに限定されず、中心から離れた位置に基板を配置してもよい。

【0024】

つぎに、本発明の製造方法に使用する坩堝は、特に制限されないが、例えば、BN坩堝、AlN坩堝、アルミナ坩堝、SiC坩堝、グラファイト坩堝、ダイヤモンドドライクカーボン等の炭素系材料の坩堝等が使用できる。このなかで、前記フラックスに溶解し難いという理由から、AlN坩堝、SiC坩堝、ダイヤモンドドライクカーボン坩堝が好ましい。また、これらの素材で坩堝表面を被覆しているということでも良い。また、坩堝の形状も特に制限されないが、例えば、その形状が円筒状であって、その内壁から、二つの突起が、円中心点に向かって突出しており、前記二つの突起の間に、基板が配置される坩堝が好ましい。このような形状であれば、揺動した際に、前記フラックスが、前記二つの突起の間に配置した基板表面に集中して流れる。この坩堝の例を、図 3 に示す。図示のように、この坩堝 10 は、円筒状の形状をしており、板状の二つの突起 10a、10b が、円中心点に向かって突出し、この間に基板 8 が配置される。このような形状の坩堝は、その揺動方向が、二つの突起の突出方向と垂直方向に揺動すること以外は、その使用に制限はない。

【0025】

本発明の製造方法で得られる III 族元素窒化物透明単結晶は、転移密度が $10^4 / \text{cm}^2$ 以下であり、最大径の長さが 2 cm 以上であり、透明でバルク状の III 族元素窒化物単結晶である。この単結晶において、転移密度は、 $10^2 / \text{cm}^2$ 以下が好ましく、より好ましくはほぼ無転移（例えば、 $10^1 / \text{cm}^2$ 以下）のものである。また、その最大径の長さは、例えば、2 cm 以上、好ましくは 3 cm 以上であり、より好ましくは 5 cm 以上であり、大きいほどよく、その上限は、限定されない。また、バルク状化合物半導体の規格が 2 インチであるから、この観点から、前記最大径の大きさは 5 cm であることが好ましく、この場合、前記最大径の範囲は、例えば、2～5 cm であり、好ましくは 3～5 cm であり、より好ましくは 5 cm である。なお、最大径とは、単結晶の外周のある点と、その他の

点を結ぶ線であって、最も長い線の長さをいう。

【0026】

【実施例】

つぎに、本発明の実施例について説明する。

【0027】

(実施例1)

図1に示す装置を用いて、窒化ガリウム単結晶を製造した。まず、サファイア基板8の表面上には、MOCVD法によりGa_N薄膜結晶を形成した。基板8は坩堝の一方の端（ここでは、坩堝を揺動した時に上下する場所を端と呼ぶ）に配置した。加熱容器2内に、ガリウム2.0gとフラックス原料(ナトリウム)5.77gを入れた窒化ホウ素坩堝3を入れ、育成温度である890℃に昇温した。そして、この昇温と共に、パイプ4から窒素ガス7を加熱容器2内に導入し所定の気圧まで昇圧した。なお、所定の温度に加熱される前までは、坩堝3を傾けた状態にして、基板8とフラックスが接触しないようにした。なお、フラックス成分はナトリウムのみである。育成条件は、圧力9.5気圧、育成時間4時間、揺動スピード（基板が上下に揺れる回数で、1.5往復／毎分）である。基板8は坩堝3の端に設置しているので、坩堝3を揺動すると、溶液が基板表面上を覆ったり、覆わなかったりを繰り返した。そして、結晶育成終了後、坩堝3を傾いた状態に維持し、基板8とフラックスが接触しないようにした。このようにして結晶育成を行った結果、図4の走査電子顕微鏡写真（SEM：倍率950倍）に示すように、基板8上において、均一厚みのバルク状透明窒化ガリウム単結晶が、厚さ15μm程度成長し、4μm/hourを超える成長速度を達成したことが確認できた。また、この単結晶には、不要な化合物等は生成していなかった。

【0028】

(実施例2)

図1に示す装置を用いて窒化ガリウム単結晶を育成した。まず、MOCVD法によってサファイア基板8上に膜厚3μmのGa_N膜を形成した。この基板8を、窒化ホウ素坩堝8の底の一端側に設置し、さらに、ガリウム3.0gとフラックス原料(ナトリウム8.78gおよびリチウム0.027g(ナトリウム：リチウム=99:1(mol)))を入

れた。この坩堝 3 を、加熱容器 2 内にセットした。坩堝 3 は、一定の方向に傾いた状態とし、基板表面と原料が接触しないようにした。そして、窒素ガスを導入して 10 気圧まで昇圧した後、890℃まで加熱した。昇温・昇圧が完了した後、坩堝 3 を揺動させることによって原料液を左右に行き来させ、GaN 基板上を常に薄い Na および Li の混合フラックス膜で覆うようにした(揺動速度: 毎分 1.5 回)。揺動を続けたまま、温度、圧力を 4 時間一定に維持した。この間、窒素ガスが、膜状フラックスに溶解し、ガリウムと窒素が反応して、基板 8 上に窒化ガリウム単結晶が成長した。結晶成長終了後、坩堝 3 を傾いた状態に維持し、基板 8 とフラックスが接触しないようにした。そして、温度が下がった後、基板ごと、窒化ガリウム単結晶を取り出した。図 5 に、この窒化ガリウム単結晶の SEM 写真(950 倍)を示す。図示のように、得られたのは 10 μ m 厚みの窒化ガリウム単結晶であり、この単結晶は、均一の厚みであり、透明でバルク状の大きなものであった。この単結晶について、フォトルミネッセンス(PL)発光強度を測定した。発光光源は、波長 325 nm の He-Cd レーザであり、強度は 10 mW であり、測定温度は、室温である。また、コントロールとして、MOCVD で作製した窒化ガリウム単結晶についても PL 発光を測定した。その結果、本実施例の単結晶は、コントロールに比べ、3 倍以上の PL 発光強度を示した。

【0029】

【発明の効果】

以上のように、本発明の製造方法によれば、透明で転移密度が少なく均一厚みで高品位であり、かつバルク状の大きな III 族元素窒化物の単結晶を収率良く製造可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、本発明の製造装置の一実施例を示す断面図である。

【図 2】

図 2 は、本発明の製造方法の一実施例における揺動の状態を示す断面図である。

。

【図 3】

図3は、本発明の坩堝の一実施例を示す斜視図である。

【図4】

図4は、本発明の製造方法のその他の実施例の窒化ガリウム単結晶のSEM写真である。

【図5】

図5は、本発明の製造方法のさらにその他の実施例の窒化ガリウム単結晶のSEM写真である。

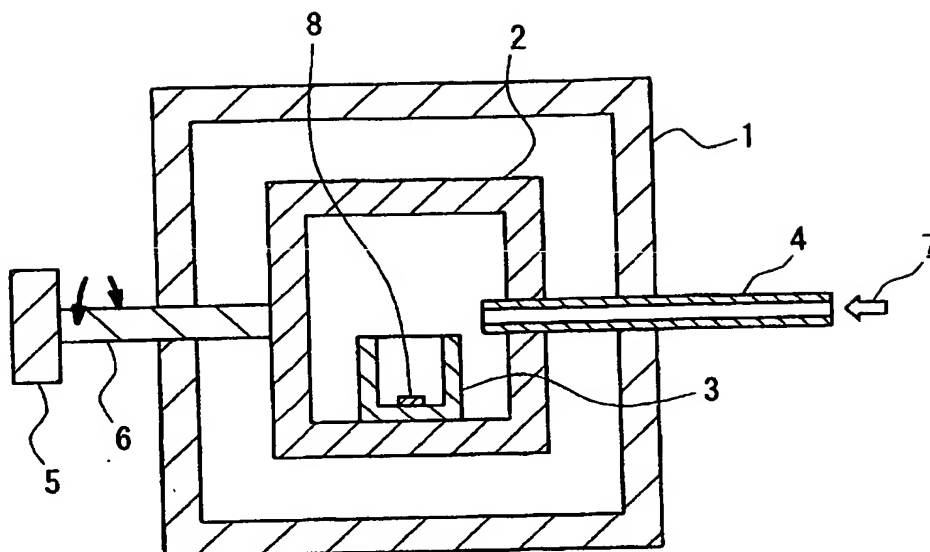
【符号の説明】

- 1 耐熱容器
- 2 加熱容器
- 3、10 坩堝
- 4 パイプ
- 5 揺動装置
- 6 シャフト
- 7 窒素含有ガス
- 8 基板
- 9 フラックス
- 10a, 10b 突起

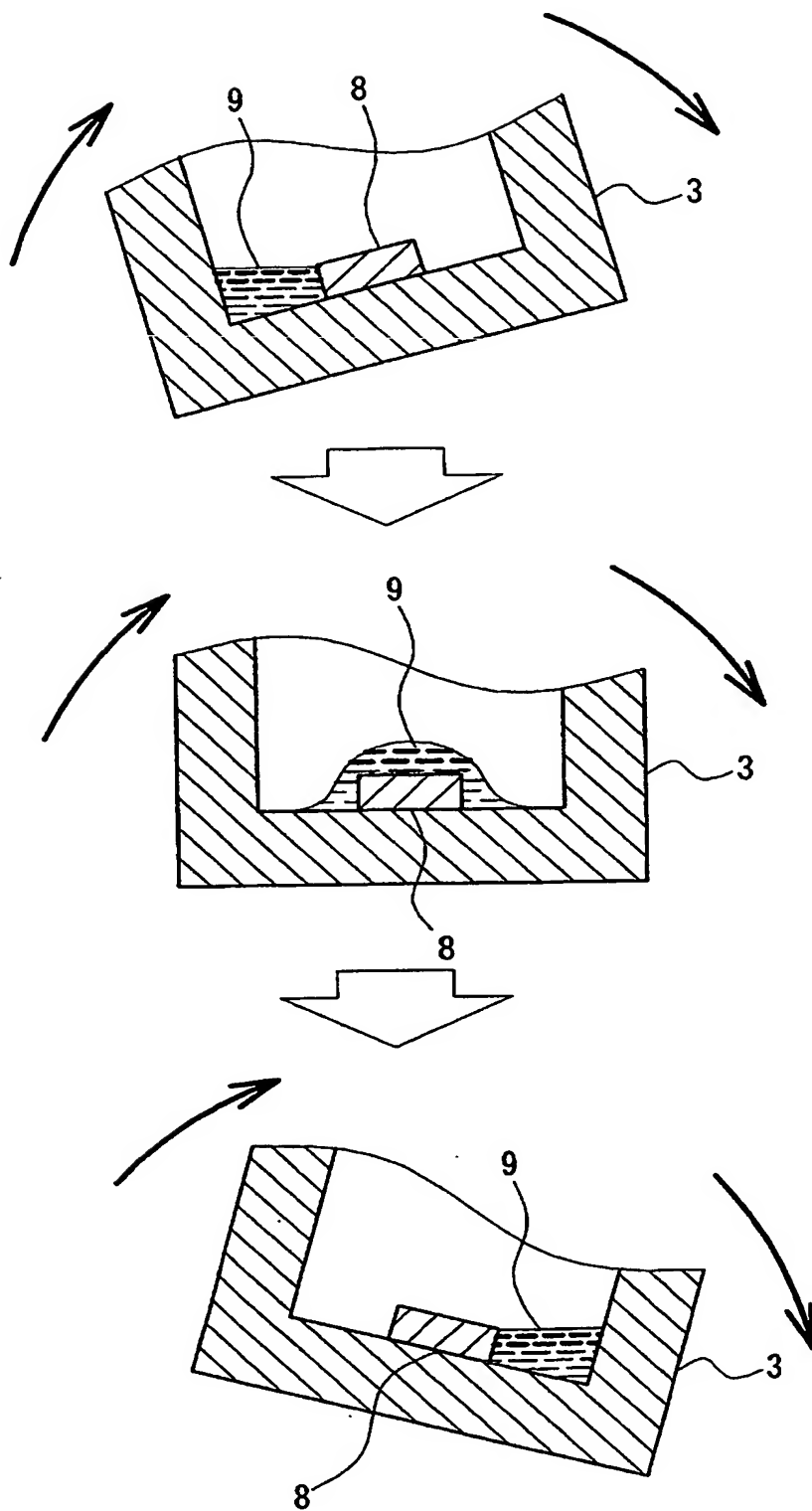
【書類名】

図面

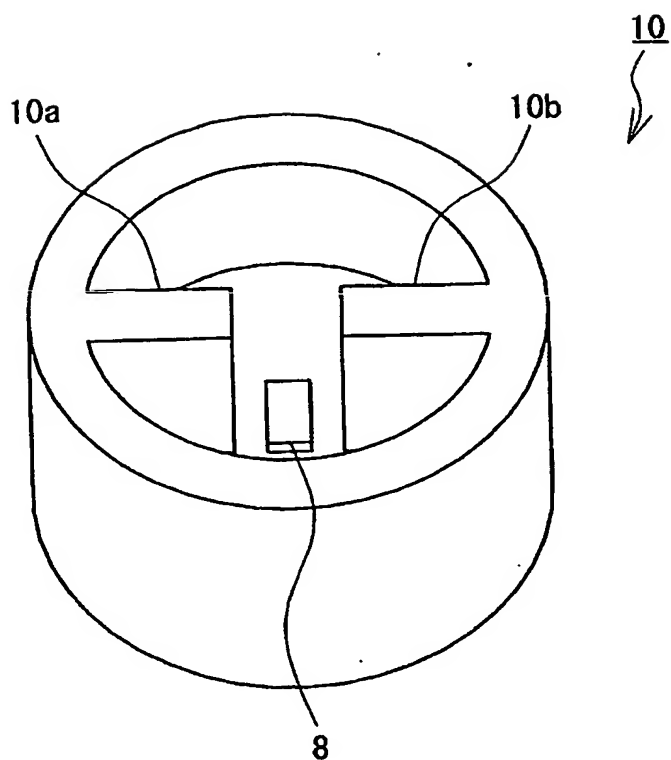
【図 1】



【図 2】



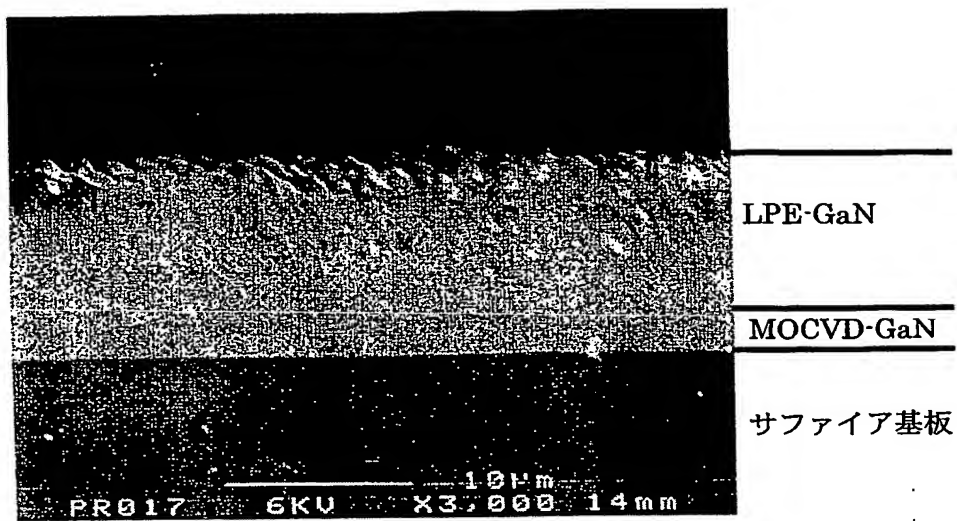
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 透明で転移密度が少なく均一厚みで高品位であり、かつバルク状の大きなIII族元素窒化物の単結晶を収率良く製造可能な製造方法を提供する。

【解決手段】 アルカリ金属およびアルカリ土類金属からなる群から選択される少なくとも一つの金属元素と、ガリウム (Ga)、アルミニウム (Al) およびインジウム (In) からなる群から選択された少なくとも一つのIII族元素とを入れた坩堝を加熱して前記金属元素のフラックスを形成し、前記坩堝に窒素含有ガスを導入して、前記フラックス中でIII族元素と窒素とを反応させてIII族元素窒化物の単結晶を成長させるIII族元素窒化物単結晶の製造方法において、前記単結晶の成長を、前記坩堝を揺動させて前記フラックスを攪拌した状態で行う。

【選択図】 なし

特願 2003-072687

出願人履歴情報

識別番号

[801000061]

1. 変更年月日

2001年 9月13日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市中央区本町橋2番5号 マイドームおおさか内

氏名

財団法人大阪産業振興機構

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**